Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds

von

Sigmund v. Wroblewski und **Karl Olszewski.**

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik und Chemie

Neue Folge Band XX.

1883.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

III. *Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds; von Sigmund v. Wroblewski und Karl Olszewski.*

§ 1. Historisches.

Der erste in grösserem Maassstabe ausgeführte Versuch, die permanenten Gase zu verflüssigen, rührt von Daniel Colladon[1]) her. Er hatte dazu im Jahre 1828 einen Apparat construirt, dessen wesentlicher Theil aus einer sehr starken und fast capillaren Glasröhre bestand. Der obere Theil dieser aus dem Apparate vertical herausragenden Röhre war unweit von dem Ende ∩-förmig nach unten gebogen und zugeschmolzen. Während man diesen Schenkel der Röhre in einer Kältemischung abkühlte, wurde das Gas aus einem grösseren Reservoir mit Hülfe einer hydraulischen Presse in die Röhre hineingepumpt und comprimirt. Im Falle der Verflüssigung musste sich die Flüssigkeit in dem abgekühlten Schenkel sammeln. Der Versuch ergab negative Resultate,

1) Citirt in Raoul Pictet's Abhandl. in Ann. de chim. et de phys. (5) **13.** p. 226. 1878.

obgleich die Abkühlung – 30° C. und der Druck 400 Atmosphären betrugen.

Ebenso erfolglos waren die späteren Bemühungen von Faraday und von Natterer. Faraday[1]) kühlte die zur Compression der Gase dienenden Glasröhren in Thilorier's Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, welches sich unter der Glocke einer Luftpumpe befand und durch Auspumpen der Luft und dadurch beschleunigtes Verdunsten sehr stark erkaltet war. Die Tension des Dampfes der Kohlensäure stieg dadurch bis auf 1,2 Zoll Quecksilberdruck herunter. Die Temperatur dieses Bades wurde mit einem Alkoholthermometer gemessen, welches von 32° F. abwärts nach Graden gleich dem Abstand zwischen 212 und 32° F. eingetheilt war. Das bei der grössten Verdünnung erreichte Minimum der Temperatur war – 110° C. Sauerstoff gab bei dieser Temperatur und bei dem Druck von 27 Atmosphären kein Zeichen von Flüssigwerden, ebenso wenig Stickstoff bei 50 und Kohlenoxyd bei 40 Atmosphären. Faraday erkannte richtig den Grund des Fehlschlagens dieser Versuche in der noch nicht hinreichend niedrigen Temperatur. Eine glänzende Bestätigung dieser Schlussfolgerung zeigten die Versuche von Natterer[2]), welche zur Gewissheit machten, dass man durch blossen Druck auch von etwa 3000 Atmosphären diese Gase nicht flüssig machen kann. Natterer's weitere Versuche, die Verflüssigung der so comprimirten Gase durch Anwendung des Gemisches von Thilorier herbeizuführen, scheiterten an praktischen Schwierigkeiten.

Erst nach mehr als zwanzigjähriger Pause wurde die Frage gleichzeitig durch Cailletet und Raoul Pictet und diesmal mit besserem Erfolg aufgenommen. Die im Jahre 1877 ausgeführten Untersuchungen dieser Forscher[3]) sind zu bekannt, als dass es nöthig wäre, sie eingehend zu beschreiben.

---

1) Faraday, Phil. Trans. for 1845 p. 155 und 173; Ann. de chim. et de phys. (3) **13.** p. 120.; Pogg. Ann. Ergbd. **2.** p. 193. 1848.

2) Natterer, Wien. Ber. **5.** p. 351. 1850; **6.** p. 557. 1851 und **12.** p. 199. 1854.

3) Cailletet, Ann. de chem. et phys. (5) **15.** p. 132. 1878; Raoul Pictet, l. c. p. 145.

Als Pictet den Hahn seines durch das Verdampfen der flüssigen Kohlensäure sehr stark abgekühlten Metallapparates öffnete und den in ihm unter dem Drucke von etwa 450 Atmosphären befindlichen Sauerstoff ausströmen liess, sah er deutlich einen flüssigen Strahl mit äusserster Heftigkeit entweichen. Cailletet comprimirte Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd bis auf 300 Atmosphären in einer Glasröhre, welche durch flüssige schweflige Säure auf -29^0 C. abgekühlt war. Wurden die Gase plötzlich vom Druck befreit, so zeigten sie einen deutlichen Nebel.

Es war hiermit die Möglichkeit, den Sauerstoff zu verflüssigen, dargethan, die Frage aber bei weitem nicht zur Lösung gebracht. . . . . Die Möglichkeit, den Sauerstoff zu verflüssigen oder in den festen Zustand überzuführen, — sagte Jamin[1]) in der Sitzung der Pariser Academie vom 24. December 1877 — ist jetzt bewiesen; die beiden Versuche der Herren Pictet und Cailletet entsprechen einander; während der erste den Sauerstoff sich in flüssigem Zustande condensiren gesehen hat, so ist dies doch nur sehr vorübergehend gewesen, und andererseits zeigt der von Hrn. Cailletet im Moment der Druckvermindering beobachtete Nebel, dass der Sauerstoff aufgehört hat, durchsichtig, d. h. gasförmig zu sein, und fest oder flüssig geworden ist. Die Flüssigkeit oder den Nebel gesehen zu haben, ohne sie aufzufangen, ist ein und dasselbe. Der definitive Versuch ist noch anzustellen; man muss den Sauerstoff bei seinem Siedepunkte flüssig erhalten, wie es beim Stickoxydul, oder fest, wie bei der Kohlensäure geschehen ist, welche diesen Zustand infolge der enormen Verdunstungswärme beibehält.

Ebenso charakteristisch ist die Aeusserung von Berthelot. Man kann hieraus nichts weiter folgern; — sagte er[2]) in der Sitzung vom 31. December 1877 bei der Besprechung der Arbeiten von Cailletet — wenigstens bis es einem durch die gegenwärtigen Beobachtungen geleiteten Gelehrten gelingt, stabile und dauernd zu beobachtende Flüssigkeiten im statischen Zustande — was noch niemand

1) Jamin, Compt. rend. 85. p. 1218. 1877.

2) Berthelot, Compt. rend. 85. p. 1272 1877.

gelungen ist — aus den bisher zum ersten male durch Hrn. Cailletet, wenn ich so sagen darf, im dynamischen Zustande verflüssigten Gasen zu erhalten, welche sich unter dem Auge des Beobachters bildeten, um sofort wieder zu verdunsten.

Ein weiterer Versuch, den Sauerstoff vollständig zu verflüssigen, wurde von Cailletet[1]) im vorigen Jahre ausgeführt. Er hat dazu in seinem Apparate eine Abänderung gemacht, und zwar das obere Ende der Compressionsröhre ganz auf dieselbe Weise wie Colladon ∩-förmig nach unten gebogen und durch flüssiges Aethylen abgekühlt. Dieses Gas lässt sich mit grosser Leichtigkeit aus dem abgekühltem Recipienten, in welchem es verflüssigt worden ist, in ein Glasgefäss als Flüssigkeit giessen und siedet ruhig unter dem atmosphärischen Druck bei -105^0 C., wenn man die Temperatur mit einem Schwefelkohlenstoffthermometer misst. Obgleich der Sauerstoff in einer so stark abgekühlten Glasröhre bis auf 150 Atmosphären comprimirt wurde, so zeigten sich keine Spuren der Verflüssigung, solange der Druck constant gehalten wurde. Im Augenblicke der Expansion sah aber Cailletet deutlich ein tumultuarisches Sieden, welches während einer merklichen Zeit anhält und dem Emporschleudern einer Flüssigkeit in dem kalten Theile des Rohres entspricht. Dieses Sieden entsteht in einem grossen Abstand von dem Boden des Rohres. Ich habe nicht erkennen können — setzt er hinzu, ob die Flüssigkeit präexistirt oder sich während der Druckverminderung bildet, denn ich habe noch nicht die Trennungsfläche des Gases und der Flüssigkeit sehen können. Dass er vom Aethylen weiter nichts erwartete, kann aus folgenden Schlussworten seiner Abhandlung geschlossen werden: Ich hoffe durch Condensation von schwerer zu verflüssigenden Gasen als das Aethylen durch Apparate, welche ich besitze, die Grenze dieser äussersten Kältegrade noch hinausschieben zu können.

§ 2. Der Apparat.

Der zu dieser Arbeit benutzte Apparat ist von dem einem von uns noch vor seiner Uebersiedelung nach Krakau in

1) Cailletet, Compt. rend. 94. p. 1224—1226. 1882.

Paris nach seinen Angaben und unter seiner Aufsicht in den Werkstätten von E. Ducretet construirt worden. Er besteht aus einem hohlen aus Eisen geschmiedeten Cylinder *ab* (Fig. 1). Die Länge des Cylinders beträgt 63, die Tiefe 58 cm. Der innere Durchmesser beträgt bei *a* 3,6, bei *b* 5,5 cm, — der äussere bei *a* 8,5 und bei *b* 9,5 cm. Der obere Theil des Cylinders trägt bei *b* ein Schraubengewinde, in dem man mittelst einer Bronzemutter *c* das Bronzestück *d* befestigen kann. Dieses Stück *d* ist in der Richtung *ee* horizontal durchgesägt und dann in der Richtung *f* und *g* vertical durchbohrt. In diese Durchbohrungen und in die kleine Rinne, welche in der Mitte der Durchschnittsfläche *ee* gemacht worden, ist eine äusserst enge und sehr starke Stahlröhre eingelöthet und darauf das abgesägte Stück auf seinem früheren Platz angelöthet. Die Stahlröhre erweitert sich im Bronzestück *d* bei *h*, und in diese Erweiterung wird eine oben und unten offene weite Glasröhre *i* eingekittet. Das Bronzestück *d* hat bei *k* eine Flantsche mit einem konischen Ansatz. *l* ist eine zweite central durchbohrte bronzene Flantsche mit genau zu dem Ansatz angepasster, konischer Vertiefung, in welche ein starkes, unten zugeschmolzenes Glasrohr *m* eingekittet wird. Dieses Rohr hat einen inneren Durchmesser von etwa 0,15 cm. Beide Flantschen können mit Hülfe von vier Schrauben *n* luftdicht zusammengeschraubt werden. Die Bronzemutter *c* ist, um mit Leichtigkeit an das Bronzestück *d* angesetzt werden zu können, vertical in der Richtung der Axe in zwei Hälften durchgesägt und dann durch zwei in der Richtung *o* horizontal geführte Stahlschrauben zusammen geschraubt. Das Ansatzstück *p* setzt das Innere des Apparates in Verbindung mit dem Manometer und der Cailletet'schen Pumpe.

Die Stärke des Apparates ist auf 500 Atmosphären berechnet. Seine Benutzungsweise ist dieselbe wie die des Apparates von Cailletet. Der hohle Cylinder *ab* wird mit Quecksilber und das in das Bronzestück *d* eingekittete Glasrohr *i* sammt der Stahlröhre und dem Röhrchen *m* mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Setzt man die Pumpe in Thätigkeit, so wird das Gas durch das im Glasrohr *i* auf-

steigende Quecksilber in die Röhre *m* getrieben und dort comprimirt.[1])

Der Apparat ist speciell zum Studium des Einflusses der in der Flüssigkeit gelösten Gasmenge auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, also zur Fortsetzung der im vorigen Jahre von einem von uns in Paris ausgeführten Untersuchungen construirt worden.[2]) Zu diesem Zwecke wird in das Rohr *m* ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und in dieselbe ein äusserst dünnes Capillarröhrchen eingesetzt.

Der Apparat kann aber auch zu allen Versuchen benutzt werden, welche man mit Hülfe des Cailletet'schen Apparates ausführt. Dazu wird blos das Bronzestück *d* durch ein anderes ⅃-förmiges, axial durchbohrtes Bronzestück mit einer nach der Art der Cailletet'schen Röhren geblasenen und in ihm eingekitteten Glasröhre ersetzt. In diesem Falle bietet der Apparat den Vorzug vor dem Cailletet'schen, dass er mit einer fünf bis sechs mal grösseren Gasmenge zu arbeiten gestattet.

Es lag zuerst nicht in unserer Absicht, an die Verflüssigung der Gase zu gehen. Wir wollten sehen, in wie weit die Temperaturen im Augenblicke der Expansion der vorher comprimirten Gase sich bestimmen lassen. Diese Versuche führten uns auf den Gedanken, auf die Cailletet'schen Versuche das bereits von Faraday benutzte Princip — die Siedetemperatur einer Flüssigkeit durch die beschleunigte Verdunstung im Vacuum zu erniedrigen — anzuwenden. Die Ausführung dieser Versuche war um so leichter, als einer von uns noch während seines Aufenthaltes in Paris reichlich Gelegenheit hatte, sich mit der ganzen Technik der von Cailletet construirten Apparate und von ihm angegebenen Untersuchungsmethoden vertraut zu machen. Die Cailletet'-

1) Das Stück *d* ist aus Bronze gemacht, da seine Ausführung aus Stahl unmöglich war. Damit es aber vom Quecksilber nicht angegriffen werden konnte, besteht der ganze Canal — wie bereits erwähnt — aus einer äusserst engen Stahlröhre. Das aufsteigende Quecksilber kann deshalb nie in Berührung mit der Bronze kommen.

2) v. Wroblewski, Compt. rend. 95. p. 284—287 u. p. 342—343. 1882.

schen Apparate gehören jetzt zu den classischen und am meisten in Frankreich verbreiteten Instrumenten und haben bereits zu einer Reihe wichtiger Entdeckungen geführt. Was die Methoden anbetrifft, so machte Cailletet aus ihnen kein Geheimniss sowohl während der electrischen Ausstellung in Paris, wo er sie öffentlich demonstrirte, wie später im Laboratorium von Hrn. Debray in der Ecole Normale Superieure.

Die zur Ausführung unserer Versuche bestimmte Zusammenstellung des Apparates ist in der Fig. 2 abgebildet.

Das Rohr *i* mit der nach abwärts gebogenen und am Ende zugeschmolzenen Capillare *q* fasst etwa 200 ccm Gas. Die Capillare *q* hat 0,9 cm äusseren und etwas mehr als 0,2 cm inneren Durchmesser. Die Länge des nach abwärts gebogenen Schenkels betrug je nach Bedürfniss 13 bis 15 cm. Das Rohr *i* wird mit Hülfe der Jolly'schen Quecksilberluftpumpe mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt.

Auf die Capillare *q* ist ein Kautschukpfropfen *r* luftdicht aufgesetzt, welcher auf das aus einer 4,1 cm im Durchmesser haltenden Glasröhre geblasene Gefäss *s* ebenfalls luftdicht passt. Im Kautschukpfropfen *r* befinden sich noch drei Löcher. Das eine Loch dient zur Aufnahme eines kleinen nach dem Princip des Jolly'schen Luftthermometers[1]) construirten Wasserstoffthermometers *t*. Das zweite[2]) dient zur Aufnahme eines oben offenen und unten zugeschmolzenen Glasröhrchens, in welches einige Tropfen der auf die Erstarrung zu untersuchenden Flüssigkeit hineingegossen werden. Sowohl der Boden dieses Röhrchens wie das Kugelgefäss des Wasserstoffthermometers befinden sich in derselben Tiefe wie das zugeschmolzene Ende der Capillare *q*. Durch das dritte Loch geht ein kurzes T-förmiges Glasrohr *u*. Alle diese drei Stücke sitzen luftdicht im Kautschuk.

Das eine seitlich gerichtete Ende des T-Rohres *u* ist durch eine weite Bleiröhre *v* mit der grossen einstiefligen doppelt wirkenden Luftpumpe (System Bianchi) verbunden. Das andere in der Richtung der Axe des Gefässes *s* befind-

1) Jolly, Pogg. Ann. Jubelb. p. 82. 1874.

2) In der Figur nicht angegeben.

liche Ende dient zur Aufnahme eines dünnen 2 m langen Kupferrohres *w*, welches zu dem das flüssige Aethylen enthaltenden Recipienten *x* der Natterer'schen Compressionspumpe führt. Dieses Kupferrohr ist mit Hülfe des Kautschukringes *d'* in das Glasrohr *u* luftdicht eingesetzt, sein Ende ist durch einen Boden geschlossen, und nur bei *c* hat es zwei oder vier stecknadelweite, seitlich angebrachte Oeffnungen zum Ausströmen des Aethylens.

Der das Aethylen enthaltende eiserne Recipient *x* sitzt mit dem Schraubenhahn *a'* nach unten gekehrt in einem Blechgefäss *z*, wo er mit Eis und Kochsalz abgekühlt wird. Der spiralförmig zusammen gewickelte Theil des Kupferrohres *w* befindet sich in einem mit doppelter Blechwand versehenen Gefässe *b'*, welches mit Aether und fester Kohlensäure ganz gefüllt wird.

Das langsam aus dem Recipienten ausgelassene Aethylen wird also vorher im Kohlensäurebade gekühlt, ehe es in das Glasgefäss *s* gelangen kann. Dank diesem Verfahren wird wenig Aethylen in gasförmiger Form nutzlos verloren.[1] Ist das Aethylen mit gehöriger Vorsicht dargestellt worden, und waren alle Apparate rein, so ist das flüssige Aethylen fast so farblos und durchsichtig wie Wasser.

Damit beim Eingiessen des flüssigen Aethylens das Glasgefäss *s* sich nicht mit Reif an der Oberfläche beschlägt, ist es mit Hülfe eines Kautschukringes luftdicht in einen etwas weiteren Glascylinder *y* eingesetzt, welcher etwas Chlorcalcium enthält. Diese bereits von Cailletet gebrauchte Einrichtung gestattet, alles zu sehen, was in der Capillare *q* geschieht.

Ist das Gefäss *s* mit hinreichender Menge des flüssigen Aethylens gefüllt, so wird der Schraubenhahn *a'* des Recipienten *x* zugedreht, die Bleiröhre *v* mit der Bianchi'schen Pumpe in Verbindung gebracht und die Pumpe in Thätigkeit gesetzt.

Das Aethylen siedet zuerst stossweise, und dann verdunstet es ganz ruhig. Die Bianchi'sche Pumpe, wenn sie

1) Für gewöhnlich genügten für einen Versuch 2—300 g Aethylen und etwa 400 g fester Kohlensäure.

vom Apparate getrennt war, gestattete, den Druck nur bis auf 1,5 cm Quecksilber herunter zu bringen. Bei der grössten Verdünnung, welche beim Pumpen des Aethylens erreicht war, zeigte das Manometer der Pumpe noch 2,5 cm Quecksilberdruck.

Der Apparat sammt dem Luftmanometer konnte während des Versuches durch einen Schraubenhahn von der Cailletet'schen Pumpe getrennt werden.

Zu den exacten Druckmessungen diente dasselbe Manometer, welches von einem von uns bei seinen Untersuchungen über das Hydrat der Kohlensäure benutzt wurde.[1])

Der Apparat erwies sich als vollständig gefahrlos, und mit Ausnahme eines einzigen Falles, wo durch Versehen das Quecksilber aus dem Rohr *i* in die Capillare *q* in die Nähe des flüssigen Sauerstoffes kam und zufror, und wo natürlich als Folge davon eine Explosion stattfand (die übrigens den Apparat nicht zertrümmert hatte), ist kein Unglück vorgekommen. Bei den Beobachtungen wurden keine Vorsichtsmaassregeln angewendet und die Erscheinungen in der Capillare *q* mit einem unbewaffneten kurzsichtigen Auge beobachtet.

§ 3. Die Temperaturen.

Nach Angaben von Cailletet[2]) siedet das Aethylen — wie bereits erwähnt — unter dem atmosphärischen Druck bei -105^0 C., wenn die Temperatur mit einem Schwefelkohlenstoffthermometer gemessen wird. Mit einem Wasserstoffthermometer gemessen schwankt diese Temperatur zwischen -101 und -103^0 C. Diese Schwankungen mit dem Barometerstand in Einklang zu bringen, war nicht möglich. Auch ein anderer Umstand verdient erwähnt zu werden. War das Aethylen in das Glasgefäss *s* eingegossen und der Schraubenhahn des Recipienten zugedreht, so zeigte immer das Thermometer im ersten Augenblicke eine etwas niedrigere Temperatur als später. Diese Unregelmässigkeiten stehen offenbar im Zusammenhange mit den von Faraday am Aethylen beobach-

1) v. Wroblewski, Compt. rend. **94.** p. 954. 1882 und Wied. Ann. **17.** p. 111. 1882.

2) Cailletet, Compt. rend. **94.** p. 1224. 1882.

teten Unregelmässigkeiten im Bezug auf seine Dampfspannung, die Faraday zur Ueberzeugung brachten, dass im Aethylen „zwei oder mehrere physikalisch und vielleicht auch chemisch verschiedene Substanzen vorhanden sind, deren Verhältniss nach der Temperatur, den Verhältnissen der Ingredienzen u.s.w. bei der Bereitung schwankt.“[1])

Das zu diesen Untersuchungen benutzte Aethylen wurde nach dem Verfahren von Erlenmeyer und Bunte[2]) dargestellt, mit concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen, in einem 1 cbm Gas fassenden Gasometer unter Wasser gesammelt und vor dem Einpumpen noch einmal durch Natronlauge geleitet und mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet. Die Temperaturen wurden mit zwei Wasserstoffthermometern gemessen, in deren einem die Gasfüllung zweimal gewechselt worden war. Die Angaben waren stets dieselben.

Der Umstand, dass das Schwefelkohlenstoffthermometer eine niedrigere Temperatur zeigt als das Wasserstoffthermometer, ist leicht zu erklären. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt bereits bei der Temperatur von etwa -116^0 C. Ein Paar Minuten des Auspumpens des Aethylens genügen schon, um diese Temperatur hervorzubringen. Der Schwefelkohlenstoff beginnt also bei der Temperatur des Siedens des Aethylens unter dem atmosphärischen Druck bereits sich stärker zusammenzuziehen, als es die nach dem Verhalten des Schwefelkohlenstoffs bei viel höheren Temperaturen eingerichtete Scala des Thermometers voraussetzt. Wenn der Schwefelkohlenstoff im Thermometer erstarrt, zerreisst sein Faden in mehrere Theile.

Zur Bestimmung der Temperatur der Erstarrung und Schmelzung diente das bereits erwähnte Glasröhrchen. In dieses Röhrchen wurde ein langer Glasfaden eingesetzt, und indem man ihn in der zu untersuchenden Flüssigkeit bewegte, konnte man das Dickwerden der Flüssigkeit mit der Abnahme der Temperatur sehr leicht beobachten. Im Augen-

1) Faraday, Pogg. Ann. Ergb. 2. p. 202. 1848.

2) Erlenmeyer u. Bunte. Lieb. Ann. 168. p. 64.

blicke, in welchem der Faden nicht mehr aus der Flüssigkeit herauszuziehen war, wo also die Erstarrung erfolgte, wurde die Temperatur am Wasserstoffthermometer abgelesen. Dasselbe geschah, wenn die Thätigkeit der Pumpe unterbrochen wurde, und wenn bei der allmählich sich erhöhenden Temperatur des Aethylens die Schmelzung eintrat.

Der Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffes liegt bei etwa -110^0 C.

Von anderen von uns untersuchten Substanzen war der 95 procent. Alkohol zähe wie dickes Oel bei -129^0 C., er erstarrte zu einer weissen festen Masse bei etwa $-130{,}5^0$ C. Es gelang, durch einen plötzlichen Ruck den eingefrorenen Glasfaden mit einem Stück festen Alkohols aus dem Gläschen herauszuziehen. Nach ein Paar Secunden schmolz es zu einem Tropfen. Methylalkohol erstarrte bei einer viel höheren Temperatur, die nicht notirt worden ist. Phosphorchlorür erstarrte etwa bei $-111{,}8^0$ C. Diese Bestimmungen sind an vollkommen chemisch reinen Präparaten zu wiederholen.

Alle diese Körper sind unseres Wissens hier zum ersten mal in den festen Zustand übergeführt worden. Von der Erstarrung dieser Substanzen sprechen weder Faraday, noch Natterer, noch Raoul Pictet.

Die niedrigste Temperatur, die wir erreichten, wenn das Manometer der Bianchi'schen Pumpe 2,5 cm Quecksilberdruck zeigte, war -136^0 C. Nur ein einziges mal sank die Temperatur bis auf -139^0 C.

Es fragt sich, in wie weit man diesen Temperaturbestimmungen Vertrauen schenken kann. Die Antwort wird offenbar davon abhängen, bei welcher Temperatur, und unter welchem Drucke die Verflüssigung des Wasserstoffes stattfindet. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, füllten wir das Rohr *i* mit Wasserstoff. Das Gas wurde auf 150 Atmosphären comprimirt, auf etwa -136^0 C. abgekühlt und dann plötzlich vom Drucke befreit. Es zeigten sich bei der Expansion keine Spuren der Verflüssigung, nicht sogar der von Cailletet gesehene Nebel.[1]) Aus diesem Versuche

1) Cailletet, Compt. rend. **85.** p. 1270. 1877.

lässt sich schliessen, dass die Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffes noch viel tiefer als -136^0 C. liegen muss.[1]) Der Druck, unter welchem sich der Wasserstoff in unseren Thermometern befand, betrug bei -136^0 C. etwa 49 cm Quecksilber. Die Benutzung eines Wasserstoffthermometers bei diesen Temperaturen ist deshalb vollständig berechtigt und sicher.

Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob das von uns erreichte Minimum nicht überhaupt die niedrigste Temperatur war, welche jemals gemessen worden ist. Faraday — wie bereits erwähnt — bediente sich bei seinen Versuchen des Alkoholthermometers, Cailletet des Schwefelkohlenstoffthermometers. Nach Natterer[2]) soll das Gemisch von flüssigem Stickstoffoxydul mit Schwefelkohlenstoff unter der Glocke einer Luftpumpe die Temperatur -140^0 C. zeigen. Mit was für einem Thermometer diese Bestimmung gemacht worden, ist nicht angegeben. Natterer sagt aber ausdrücklich, dass bei dieser „niedrigen Temperatur weder Chlor noch Schwefelkohlenstoff von ihrer Leichtflüssigkeit etwas verlieren.“ Da aber Schwefelkohlenstoff bereits bei -116^0 C. erstarrt, so muss die Temperaturbestimmung höchst mangelhaft gewesen sein.[3]) So weit wäre unser Minimum die niedrigste bis jetzt gemessene Temperatur.

---

1) Dies würde mit den approximativen Werthen stimmen, welche Sarrau (Compt. rend. **94.** p. 639, 718 u. 845. 1882) aus den Versuchen von Amagat über die Zusammendrückbarkeit der Gase für die kritischen Temperaturen und Drucke dieser Gase abgeleitet hat. Er findet:

	kritische Temperatur	kritischer Druck
für O	$-105,4^0$ C.	48,7 Atmosphären
„ N	$-123,8$ „	42,1 „
„ H	$-174,2$ „	98,9 „

Nach einer Berechnung von van der Waals (Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes p. 102. 1881) würde die kritische Temperatur des Wasserstoffes sogar nur wenig von -273^0 C. entfernt sein.

2) Natterer, Lieb. Ann. **54.** p. 254. 1845.

3) Auf eine mündliche Anfrage hatte Hr. Natterer die Güte, einem von uns zu erklären, dass sein Thermometer Phosphorchlorür enthielt. Diese Substanz erstarrt aber — wie der Versuch zeigt — bereits bei etwa $-111,8^0$ C.

Es lässt sich aber leider kein Vergleich mit den von Pictet angegebenen Temperaturen von —130 und —140° C. machen, da dieser Forscher die Temperaturen nicht gemessen, sondern aus den Druckmessungen mit Hülfe von Zahlen abgeleitet hat, die durchaus nicht als sicher bekannt zu betrachten sind. Es wäre deshalb von grossem Interesse, wenn Pictet jetzt seine „thermomètres dynamomètres“ mit den Angaben eines Luft- oder Wasserstoffthermometers vergleichen würde.

§ 4. Die Verflüssigung des Sauerstoffs.

Der Sauerstoff wurde aus chemisch reinem chlorsauren Kali entwickelt, mit Kalilauge gewaschen, mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet und aus einem Quecksilbergasometer in das Rohr *i* geleitet.

Bei der Abkühlung der Capillare *q* auf etwa —130° C. genügt schon der Druck von etwas mehr als zwanzig Atmosphären, um das Gas vollständig zu verflüssigen.

Der flüssige Sauerstoff sammelt sich im unteren Theil des nach abwärts gebogenen Schenkels. Er ist eine durchsichtige, äusserst bewegliche, farblose Flüssigkeit mit einem deutlichen, aber viel flacheren Meniscus als der der Kohlensäure. Bei Verminderung des Druckes schäumt sie, verdunstet an der Oberfläche und — wenn der Druck etwas mehr abnimmt — siedet in der ganzen Masse. Wir haben grosses Gewicht auf die exacte Ermittelung der Verflüssigungscurve gelegt und eine grosse Anzahl von Bestimmungen bei den Temperaturen zwischen —119 und —136° C. gemacht. Zu diesem Zwecke wurde der Druck im Apparate in dem Augenblicke beobachtet, in welchem die ersten Spuren der Flüssigkeit im zugeschmolzenen Ende der Capillare sich zeigten. Gleichzeitig wurde das Thermometer abgelesen.

Während die Drucke bei den niedrigsten fast stationären Temperaturen mit Leichtigkeit sich ermitteln liessen, ist dies bei weitem nicht der Fall bei höheren sehr kurz andauernden Temperaturen gewesen. Der Grund dazu liegt darin, dass das Sinken der Temperatur des Aethylens sich nicht gut reguliren lässt, und da das Thermometer aus einer dünn-

wandigen Glasröhre geblasen ist, so geht es im Bezug auf die Temperatur der dickwandigen Compressionsröhre immer voran. Daher kam es, dass die einzelnen Bestimmungen für eine und dieselbe Temperatur oft um fünf bis acht Atmosphären differirten.

Es werden deshalb hier nur die Zahlen mitgetheilt, welche sich auf die niedrigsten Temperaturen beziehen.

Temperatur	−129,6	−131,6	−133,4	−134,8	−135,8° C.
Druck	27,02	25,85	24,4	23,18	22,2 Atmosphären.

Bei den höheren Temperaturen steigt der Druck — soweit man die Versuche übersehen kann — rasch in die Höhe.

§ 5. Die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxyds.

Nachdem es uns gelungen war, den Sauerstoff vollständig zu verflüssigen, versuchten wir, auf dieselbe Weise Stickstoff und Kohlenoxyd in den flüssigen Zustand zu überführen.

Die Verflüssigung dieser beiden Gase ist bedeutend schwieriger als diejenige des Sauerstoffes und geschieht unter so ähnlichen Verhältnissen, dass es vorläufig unmöglich ist, zu sagen, welches von beiden Gasen sich leichter verflüssigt.

Bei der Temperatur von etwa −136° C. und unter dem Drucke von etwa 150 Atmosphären verflüssigt sich weder Stickstoff noch Kohlenoxyd. Die Capillare bleibt vollständig durchsichtig, und keine Spur von Flüssigkeit ist zu bemerken. Wird das Gas plötzlich von dem Drucke befreit, so sieht man in der Röhre mit dem Stickstoff ein gewaltiges Aufbrausen von Flüssigkeit, welches nur mit dem Aufbrausen der flüssigen Kohlensäure in einer Natterer'schen Röhre zu vergleichen ist, wenn die letztere in ein Glas mit heissem Wasser gestellt wird. Beim Kohlenoxyd tritt das Sieden nicht so stark auf.

Wird aber die Expansion nicht zu schnell ausgeführt, und lässt man den Druck nicht unter 50 Atmosphären sinken, so verflüssigt sich sowohl Stickstoff wie Kohlenoxyd vollständig, die Flüssigkeit zeigt einen deutlichen Meniscus und verdampft sehr rasch.

Die beiden Gase können also nur binnen wenigen Secunden als Flüssigkeiten im statischen Zustande erhalten

werden. Um sie länger in diesem Zustande zu halten, müsste man eine etwas tiefere Temperatur haben, als das Minimum, welches uns zu erreichen möglich gewesen ist.

Stickstoff und Kohlenoxyd im flüssigen Zustande sind farblos und durchsichtig.

Physik. Inst. d. Universität Krakau.

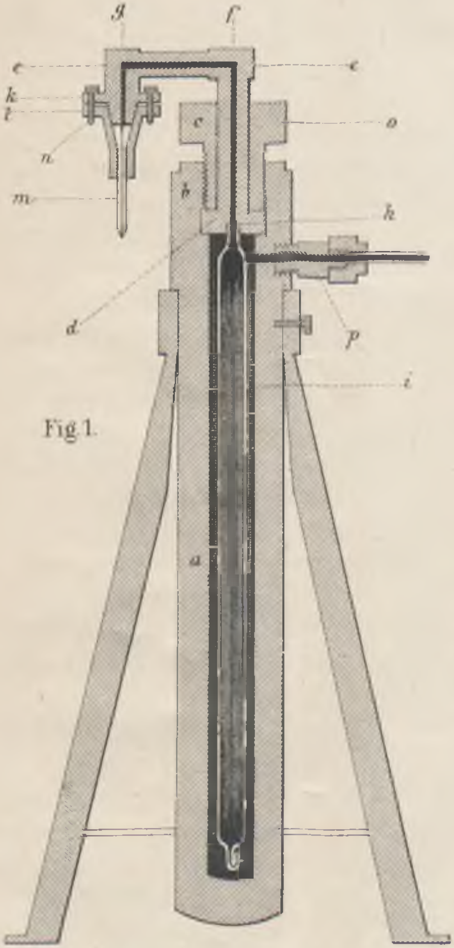


Fig.1.

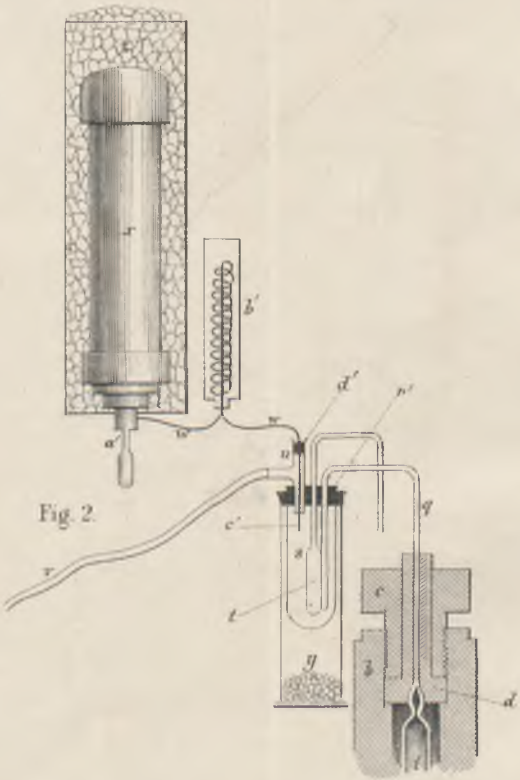


Fig. 2.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.